

JAN BABČAN*

DIE NIEDERTEMPERATURSYNTHESSE VON SIDERIT

(Abb. 1—2)

Kurzfassung: Aufgrund thermodynamischer Berechnungen wurde die Wahrscheinlichkeit einer metasomatischen Verdrängung von Kalzit durch Siderit, und dies bereits bei einer Temperatur von 25 °C bewiesen. Die thermodynamischen Berechnungen wurden mittels experimentellen Studiums des Systems Fe^{2+} — Cl^- — CaCO_3 — H_2O , in welchem nach jeweils bei einer Temperatur von 50 und 25 °C gemachten Versuchen Siderit festgestellt wurde, beglaubigt. Ähnlich wurde auch bei der Verwendung von Magnesit und Dolomit anstatt Kalzits, Siderit zubereitet. Aus dem zeitlichen Verlauf der Reaktionen wurde die Geschwindigkeit der Verdrängung der einzelnen Karbonate durch den Siderit bestimmt.

Резюме: Термодинамическими подсчетами была доказана вероятность метасоматического замещения кальцита сидеритом уже при температуре 25 °C. Термодинамические подсчеты были проверены экспериментальным изучением системы Fe^{2+} — Cl^- — CaCO_3 — H_2O , в которой был при опытах, произошедшихся при температуре 50 и 25 °C, обнаружен сидерит. Подобным путем был приготовлен сидерит при использовании магнезита и доломита за место кальцита. По времени прохождения реакции была определена скорость замещения отдельных карбонатов сидеритом.

Beim Studium des Systems Fe^{2+} — Fe^{3+} — Cl^- — CaCO_3 — H_2O bei einer Temperatur von 75 °C wurden vom Autor röntgenographisch in den Reaktionsprodukten neben anderen Bestandteilen auch Siderit festgestellt. Da in der neuzeitlichen Literatur experimentell die Entstehung von Siderit bei solch niedriger Temperatur nicht beschrieben wird, entschloss sich der Autor, dieses Problem eingehender zu untersuchen, zumal die im angeführten System verlaufenden Reaktionen zur Lösung der Problematik einer metasomatischen Verdrängung von Kalzit bzw. anderer Karbonate durch Siderit, beitragen können.

In der Literatur der letzten Zeit wird zwar die Möglichkeit einer Synthese von Siderit im System Fe^{2+} — CaCO_3 — H_2O durch Reaktionen, die den natürlichen ähneln lässt, jedoch erst bei Temperaturen über 130 °C (J. D. Dana, E. S. Dana 1946; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie 1930; W. A. Deer et al 1962). In der zitierten Literatur wird übereinstimmend angeführt, dass Siderit durch das Erhitzen einer Lösung von FeCl_2 oder FeSO_4 mit CaCO_3 in einer zugeschmolzenen Röhre bei einer Temperatur von 130—200 °C zubereitet werden kann. Neuerdings zielt auch W. Johannes (1968) auf eine Untersuchung der Bedingungen zur Entstehung von Siderit im System FeCl_2 -Kalzit-Wasser, jedoch ebenfalls bei höheren Temperaturen (150—400 °C) ab.

Dengegenüber ist älteren Literaturangaben zufolge, eine Zubereitung von Siderit im System Fe^{2+} — CaCO_3 — H_2O auch bei niedrigeren Temperaturen möglich. So beschreibt B. Brůžek (1926) die Zubereitung von Siderit durch langfristiges Erhitzen von Fe^{2+} -Verbindungen mit Aragonit, Kalzit oder Witherit in einer verschmolzenen Röhre bei 109—150 °C. A. Buchbinder (1828) erwähnt die Entstehung von Siderit durch Schütteln einer Lösung FeCl_2 mit pulverförmigem CaCO_3 in einem geschlossenen Gefäß. Diesem

* Ing. Ján Babčan, C. Sc., Geologisches Institut der Komensky-Universität, Bratislava-Petržalka, Žadunajská 15.

Versuch fehlt leider die ergänzende Angabe über das Temperaturregime; aus dem Kontext kann jedoch beurteilt werden, dass es sich um eine Synthese bei Laboratoriumstemperatur handelt. E. Hoppe-Seyler (1875) bezweifelt jedoch die Möglichkeit einer Sideritzubereitung bei Laboratoriumsbedingungen.

Die thermodynamischen Angaben (sie wie folgt) bekräftigten jedoch die Voraussetzung, dass Siderit im System $\text{Fe}^{2+}\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ schon bei Temperaturen unter 75 °C entstehen muss, bei welchen er im Verlaufe unserer Versuche ursprünglich vorkam.

Zur Ergänzung der Literaturangaben über die Zubereitung des Siderits sei hier noch erwähnt, dass Siderit durch das Einwirken der Lösungen von Na_2CO_3 , K_2CO_3 oder NaHCO_3 auf Lösungen von Fe^{2+} -Verbindungen zubereitet werden kann (L. Gmelin 1817, R. C. Wall 1915). Unter mässiger Erwärmung (30–60 °C) bereiteten O. Ausehnina u. a. E. Gilg (1928) Siderit zu. Die Zubereitung von Siderit durch Einwirkung von CO_2 auf frisch ausgefälltes Fe(OH)_2 unter Luftausschluss beschrieben A. Meillet (1864), P. N. Raikov (1907) u. a. Die Sideritzubereitung bei höheren Temperaturen beschrieben mehrere Autoren. Ausser dem bereits zitierten W. Johannes (1968), führt z. B. J. Durouchet (1851) die Zubereitung kristallinen Siderits durch Einwirken gasförmigen FeCl_2 auf $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bei Rotglut-Temperatur in einem Eisenrohr an.

Die thermodynamischen Voraussetzungen der Sideritzubereitung

Die ziemliche Diskrepanz in Bezug auf die Angaben über die Synthese von Siderit im System $\text{Fe}^{2+}\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ bewogen den Autor vor allem die notwendige thermodynamische Beglaubigung der Möglichkeit zur Zubereitung von Siderit bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen.

Für die voraussetzbare Reaktion



resultiert im Sinne der Angaben in Tabelle I die Enthalpieänderung $\Delta H^\circ_{298} = 0,980$ kcal Mol, die Entropieänderung $\Delta S^\circ_{298} = 13,9$ cal deg. Mol und daraus das thermodynamische Potential (Änderung der freien Enthalpie) $\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T \cdot \Delta S^\circ_{298} = 0,980 - 4,142 = -3,162$ kcal Mol.

Der ziemlich hohe negative Wert der thermodynamischen Potentialsänderung ΔG°_{298} zeugt von einer hohen Wahrscheinlichkeit der angeführten Reaktion. Die positive Entropieänderung deutet an, dass die Wahrscheinlichkeit der Reaktion mit steigender Temperatur zunimmt. (Siehe Tabelle I.).

Der steigende Druck ist ebenfalls für den Verlauf der Reaktion günstig, da es sich bei der angedeuteten Reaktion in Richtung von links nach rechts um eine Volumenkontraktion und zwar 8 cm^3 Mol handelt, was bei einem Druck von 1 atm einem Wert von 0,19 cal entspricht, sodass jede Druckveränderung von 1 atm den Wert von ΔG

Tabelle I. Thermodynamische Parameter des Systems $\text{Fe}^{2+}\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (R. M. Garrels, C. L. Christ 1965)

Bestandteil	ΔH°_{298} kcal Mol	ΔS°_{298} cal Mol, deg
Fe^{2+}	—21,0	—27,1
Ca^{2+}	—129,77	—13,2
FeCO_3	—178,70	22,2
CaCO_3	—288,45	22,2

um ungefähr -0.2 cal Mol verschiebt. Der steigende Druck wirkt sich somit zwar günstig auf den Verlauf der Reaktion in besagter Richtung aus, ist aber bis zu einem Wert von ungefähr 10 kb nicht von entscheidender Bedeutung. Erst ein solch hoher Druck kann z. B. den Verlauf der Reaktion



zwischen festen Substanzen bewirken, die in angedeuteter Richtung ohne gleichzeitige Steigerung des Druckes trotz beliebiger Temperatursteigerung keinesfalls verlaufen würde.

Diesen Erwägungen zufolge ist es klar, dass die Reaktion der metasomatischen Verdrängung des Kalzits durch Siderit, bzw. Fe^{2+} , thermodynamisch möglich ist und dies bereits bei der Temperatur von 25°C . Ähnliche thermodynamische Erwägungen gelten auch für jene Systeme, bei denen sich an der Reaktion Karbonate von Metallen der Erdalkalien, wie Magnesit, Dolomit u. ä., beteiligen.

Experimenteller Teil

Verwendete Reagenzien, Vorrichtungen und Apparaturen

Die Ausgangssubstanzen zur Beglaubigung der voraussätzlichen Reaktionen waren vom Reinheitsgrad p. a. (CaCO_3 , HCl , Fe reductum), sowie natürliche Minerale (Dolomit der Lokalität Burda, Magnesit der Lokalität Lubenik).

Das Eisen(II)-Chlorid wurde vor jedem Versuch separat durch Lösen pulverförmigen, reduzierten Eisens in Chlorwasserstoffsäure zubereitet. Die Zubereitung wurde dermassen gewählt, dass im Hinblick auf die verwendete Menge HCl eine gesättigte Lösung FeCl_2 gewonnen wurde. Die so zubereitete FeCl_2 -Lösung, beinhaltete eine minimale Menge freier HCl . Kontrollanalytisch wurde festgestellt, dass 1 ml besagter Lösung 230 mg Fe enthielt. In jeder neuen Dosis Eisen(II)-Chlorids wurde separat deren Fe^{2+} -Gehalt bestimmt.

Die Grundversuche wurden in Teflongefäßen (Konstruktion Dr. J. Čadek u. Koll, vom UFG Praha) mit einem Fassungsraum von 12 ml durchgeführt. Diese Gefäße wurden in verschraubbare Metallhülsen deponiert, die die entsprechenden Reaktionen bis zu einer Temperatur von 200°C und den durch die Partialdrücke von Wasser und eventuell frei werdendem CO_2 bei dieser Temperatur gegebenen Druck ermöglichten. Die Teflonbehälter samt Hülsen wurden bei dem Experiment in eine „Thermobox“ benannte Vorrichtung gebracht (Konstruktion ebenfalls Dr. J. Čadek), in weleher sie bei einer Neigungsbewegung von etwa 140° eine bestimmte Zeit lang belassen wurden. Die Temperaturschwankungen innerhalb der Thermobox überschritten den Wert von $\pm 1^\circ\text{C}$ nicht.

Der Partialdruck des CO_2 , bzw. die Reaktion der freiwerdenden CO_2 -Menge wurde in Parallelversuchen in zugeschmolzenen Röhrchen aus schwer schmelzbarem Sial-Glas durchgeführt. Die Röhrchen hatten einen Innendurchmesser von $5-7\text{ mm}$, der Fassungsraum der zugeschmolzenen Röhrchen betrug zwischen 2.32 bis 2.50 ml . Die verchmolzenen Röhrchen mit den Ausgangsprodukten wurden in die Metallhülsen gebracht und mit diesen in einen Thermostat, der eine nicht grösse Schwankung als $\pm 1^\circ\text{C}$ von der erforderlichen Temperatur verbürgte, platziert.

Das durch die Reaktion der Bestandteile freiwerdende CO_2 wurde in einer Apparatur separater Konstruktion bestimmt. Diese Vorrichtung bestand aus einem Teflonröhren, dessen Innendurchmesser etwas grösser, als der Aussendurchmesser der verwendeten Glasampullen war und mit zwei Verschlüssen, einem glatten und einem verschraubbaren,

verschen war. An der Seite des Röhrchens befand sich ein in der Hülse frei beweglicher Metalldorn, der unter dem Einfluss der an der äusseren Metallhülse befestigten Schraube auf die Glasampulle drückte, sodass diese zerbrach. Die Bestimmung des CO_2 wurde folgendermassen durchgeführt: die Glasampulle im Teflonbehälter wurde abgewogen, sodann in die Metallhülse gegeben und nach dem Verschrauben des Verschlusses mittels erwähnten Dornes zerbrochen. Das Teflonröhren wurde sodann aus der Hülse genommen und erneut gewogen. Die Gewichtsdifferenz entspricht dem im Raum über der Lösung und dem Niederschlag sich befindlichen CO_2 im Reaktionsröhren.

Die übrigen, sich an der Reaktion beteiligenden Bestandteile wurden in den löslichen Anteilen (Fe^{2+} , Ca^{2+}) nach dem Abfiltrieren der festen Phase, die im Verlaufe der Reaktion entstand (FeCO_3) oder nicht reagierte (CaCO_3), bestimmt. Fe^{2+} und Ca^{2+} wurden komplexometrisch bestimmt. Der pH-Wert wurde orientierungsmässig mittels Indikatorpapier „Phan“, das eine Unterscheidung von 0,1 pH gestattet, ermittelt.

Die Identifikation der durch die einzelnen Reaktionen gewonnenen Produkte, wurden röntgenometrisch mit Hilfe des Goniometers GON 3 (ein Erzeugnis der Fa. „Chirana“ Praha) durchgeführt. Angewendet wurde: Cu-, bzw. Fe-Strahlung, Ni-Filter bei einer Spannung von 30 kV, einer Intensität von 10 mA, Einfallssblende 5, Ausfallsblende 2, Empfindlichkeit 100 Imp. s bei einer Zeitkonstante T-5 mit einem Verschub des Goniometerarms von 1° min und des Papiers von 600 mm h. In allen Fällen wurden die Proben in ziemlich feuchtem Zustand, praktisch augenblicklich nach dem Abfiltrieren des löslichen Anteils durchgeführt.

Arbeitsfortgang

Bei den Versuchen wurde die Luft aus den Teflonröhren mit einem CO_2 -Strom verdrängt. Sodann wurde aus einer Vorratslösung an FeCl_2 mit genau bekanntem Fe^{2+} -Gehalt, die gewünschte Menge pipettiert. Der Lösung im Behälter wurde eine bestimmte Menge überkochten und ausgekühlten destillierten Wassers (um die benötigte Fe^{2+} -Konzentration zu erhalten), sowie die der verwendeten Fe^{2+} -Menge in Lösung entsprechende stöchiometrische CaCO_3 -Menge hinzugefügt. Auf ähnliche Weise wurde dem Reaktionsmilieu auch Magnesit und Dolomit beigegeben. Hierauf wurden die Behälter mit der Teflonverschraubung verschlossen und in der Metallhülse in der Thermobox untergebracht. Der Inhalt der Gefässe wurde fortlaufend, während des gesamten Reaktionsverlaufes durch die bereits erwähnte Neigebewegung gemischt. Nach Beendigung des Versuchs wurde der Inhalt des Gefäßes schnellstens abfiltriert, der unlösliche Rückstand nach eingehender Homogenisation der röntgenographischen Analyse untersogen und im löslichen Anteil der Fe^{2+} - und Ca^{2+} -Gehalt bestimmt.

Bei den Versuchen mit den verschmolzenen Glaskröpfchen wurde im grossen und ganzen ähnlich vorgegangen. Zuerst wurde aus den Röhren mittels CO_2 -Strom die Luft verdrängt. 0,5 ml der FeCl_2 -Vorratslösung hinzu pipettiert, die benötigte Menge destillierten Wassers sowie CaCO_3 beigegeben. Das jeweilige Röhren wurde sofort in einer scharfen Flamme zugeschmolzen, in die Schutzhülse und mit dieser in den Thermostat gebracht. Der Röhreninhalt war bei diesen Versuchen in Ruhe und wurde nur in zwölfstündlichen Intervallen durch energisches Schütteln gemischt. Nach Verlauf der jeweiligen Zeit wurden die Röhren abgekühlt, und das während der Reaktion frei gewordene CO_2 auf die bereits beschriebene Weise bestimmt.

Übersicht der Resultate

Die Beglaubigung der Reaktion in den studierten Systemen wurden in zwei Temperaturabschnitten u. zw. bei 50 und 25 °C in verschiedenen Zeitintervallen durchgeführt. In Abb. 1 sind die Aufzeichnungen der röntgenometrischen Analysen der Produkte sowie der Ausgangsmaterie der bei 25 °C gemachten Versuche bei verschiedener Reaktionsdauer ersichtlich. Wie semiquantitativ abgeschätzt werden kann, steigt der Anteil des Siderits im Reaktionsprodukt mit dem Ansteigen der Reaktionsdauer, während die Höhe der Peaks einiger Linien des Kalzits allmählich abnimmt.

Den quantitativen Verlauf der Reaktionen in den Systemen Fe^{2+} -Karbonate- Cl^- - H_2O erfassen die chemischen Analysen, bzw. die Bestimmung von Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , gegebenenfalls der Summe $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ im löslichen Anteil. Der in Lösung sich befindliche Ca^{2+} -Gehalt entspricht dem reagierten CaCO_3 , der Unterschied des nach der Reaktion sich in Lösung befindlichen Fe^{2+} gegenüber jenem, das zur Reaktion genommen wurde wieder der, durch die Reaktion entstandenen FeCO_3 -Menge.

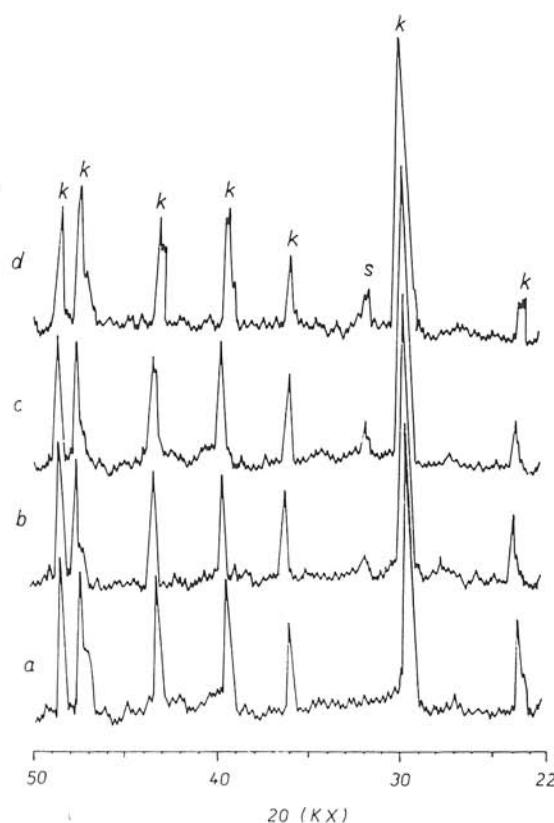


Abb. 1. Röntgengoniometrische Analyse der festen Reaktionsprodukte des Systems Fe^{2+} - CaCO_3 - H_2O bei 25 °C (a = ursprünglicher Kalzit, b = Reaktionsprodukt nach 96 Std., c = Reaktionsprodukt nach 192 Std., d = Reaktionsprodukt nach 384 Std.).

Tabelle 2. Ergebnisse des zeitmässigen Reaktionsverlaufes im System $\text{Fe}^{2+}\text{-CaCO}_3\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ bei 50°C

Dauer des Versuchs (Std.)	In Lösung (mg)			Es reagierten	
	Fe^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{2+} /mg)	FeCO_3 (Mol)	CaCO_3 (Mol)
24	359,1	69,0	40,3	$7,22 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$
48	299,1	121,9	100,3	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$3,04 \cdot 10^{-3}$
96	187,1	206,1	212,3	$3,80 \cdot 10^{-3}$	$5,14 \cdot 10^{-3}$
192	62,1	285,2	337,3	$6,04 \cdot 10^{-3}$	$7,12 \cdot 10^{-3}$

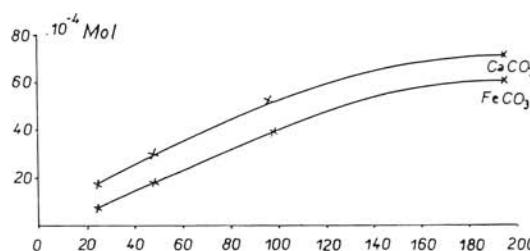


Abb. 2. Zeitverlauf der Bildung von FeCO_3 bei der Reaktion zwischen Fe^{2+} und CaCO_3 bei 50°C (nach Angaben in Tabelle 2).

Eine Übersicht der Ergebnisse (Durchschnitt zweier paralleler Bestimmungen) von Versuchen, die bei 50°C realisiert wurden, gewährt Tab. 2. Hier handelt es sich um das System $\text{Fe}^{2+}\text{-CaCO}_3\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ in einer Serie, bei der im Grundgehalt von 4 ml in den Teflonbehältern 399,1 mg Fe^{2+} zugegen war.

Den Ergebnissen zufolge reagierte etwas mehr CaCO_3 (im Durchschnitt $1,16 \cdot 10^{-3}$ Mol) als FeCO_3 entstand. Klar geht dies aus der graphischen Darstellung in Abb. 2 hervor. Die Erklärung dieses Unterschiedes liegt im Verbrauch von CaCO_3 zur Neutralisation der freien Säure in der Eisen(II)-Chlorid-Lösung.

Aus den ermittelten Werten für die FeCO_3 -Entstehung im ermittelten Zeitabschnitt resultiert eine ungefähre Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Fe^{2+} und CaCO_3 bei 50°C zwischen $6,48 \cdot 10^{-9}$ und $1,25 \cdot 10^{-8}$ Mol/s. Das Gleichgewicht der Reaktion $\text{Fe}^{2+} + \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{FeCO}_3$ ist diesen Angaben zufolge sehr stark nach rechts hin verschoben und obzwar bei diesen Versuchen der Gleichgewichtszustand nicht erreicht wurde, so bestätigten die Ergebnisse dennoch die thermodynamischen Berechnungen vollauf, denen zu folge die Reaktion der metasomatischen Verdrängung des Kalzits durch Siderit, bzw. Fe^{2+} bei niedrigen Temperaturen nicht nur wahrscheinlich, sondern auch tatsächlich möglich ist.

Zur Beglaubigung des Reaktionsverlaufes zwischen den Metallkarbonaten von Alkalifliden und Fe^{2+} bei noch niedrigeren Temperaturen, wurden diese Systeme orientierungsmässig auch bei 25°C untersucht. Nach 200 Stunden dauernden Versuchen wurde in der festen Phase aller Systeme röntgenographisch Siderit festgestellt. Es handelte sich hierbei um folgende Systeme: $\text{Fe}^{2+}\text{-Kalzit-H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-Magnesit-H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}^{2+}\text{-Dolomit-H}_2\text{O}$. Die quantitative Seite der Sideritentstehung in diesen Systemen

Tabelle 3. Reaktionsergebnisse in den einzelnen Systemen Fe^{2+} -Karbonat- H_2O bei 25 °C

System	Es reagierten mg Fe^{2+}	Es bildeten sich FeCO_3 Mol/s
Fe^{2+} -Kalzit- H_2O	82,0	$1,47 \cdot 10^{-3}$
Fe^{2+} -Magnesit- H_2O	43,3	$7,75 \cdot 10^{-4}$
Fe^{2+} -Dolomit- H_2O	28,1	$5,63 \cdot 10^{-4}$

illustrieren die in Tabelle 3 angeführten Ergebnisse. In allen Fällen enthielten die Lösungen der jeweiligen Versuche 467,4 mg Fe^{2+} in 5 ml.

Interessant ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit, beurteilt nach der entstandenen FeCO_3 -Menge, in diesen Fällen in Richtung von Kalzit zu Dolomit absinkt. Es ist offenkundig, dass diese Tatsache vor allem vom Charakter der reagierenden Substanzen abhängig ist. Als Kalzit wurde ein feinkörniges Präparat von CaCO_3 das röntgenographisch als Kalzit bestätigt wurde, verwendet. Magnesit und Dolomit waren natürliche Stoffe die in der Achatschale zu analytischer Feinheit verrieben wurden. Auf den Verlauf der Reaktion hat bestimmt auch die Löslichkeit der sich an der Reaktion beteiligenden Stoffe in einem bestimmten Milieu Einfluss. Dies macht sich zumal beim Magnesit und Dolomit bemerkbar, die die physikalische Struktur der Oberfläche (Teilchengröße) gleich haben.

Eine überaus interessante Tatsache stellen die Ergebnisse der bei den jeweiligen Versuchen frei gewordenen absoluten CO_2 -Mengen dar. Im Temperaturintervall zwischen 25 und 200 °C, bei ansonsten gleichen Mengen an Ausgangsstoffen (1 ml FeCl_2 -Lösung zu je 118 mg Fe^{2+} und 220 mg CaCO_3), wurden nach 24 Stunden dauernden Versuchen in verschmolzenen Gläsröhrchen und nach deren Öffnen, folgende Gewichtsänderungen festgestellt (+ = Zuwachs, -Schwund des Gewichtes) (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4. Gewichtsänderungen des Systems Fe^{2+} - CaCO_3 - H_2O bei verschiedenen Temperaturen bei Versuchen in verschmolzenen Gläsröhrchen

Versuchstemperatur (°C)	Gewichtsänderung (mg)	pH-Wert der Lösung
25	+0,3	5,5
50	+0,1	5,5
100	-3,5	5
150	-5,3	5
200	-20,1	4,5

Der Gewichtszuwachs, der dem Temperatureinfluss von 25 bzw. 50 °C aus gesetzten Ampullen, der nach deren Öffnung festgestellt wurde, wurde dadurch verursacht, dass das ursprünglich zum Zwecke der Luftverdrängung aus den Röhrchen verwendete CO_2 mit dem in der Lösung befindlichen Fe^{2+} reagierte und der sodann entstandene Unterdruck in der Ampulle sich beim Eröffnen derselben, ausglich. Eine Erscheinung ähnlicher Art wurde auch bei der Prüfung einer Möglichkeit zur Aufbewahrung einer Fe^{2+} -Lösung in Polyäthylenfläschchen, aus denen ebenfalls die Luft mittels eines CO_2 -Stromes verdrängt wurde, festgestellt. Nach kurzer Zeit trat, verursacht durch die Absorption des CO_2 durch die Fe^{2+} -Lösung, eine Deformation der Fläschchen ein.

Bei höheren Temperaturen (Versuche bei 100 °C und mehr) kommt es bereits zu einer Lösung von CO₂ und dies desto mehr, je höher die Temperatur ist. Dem Autor gelang es bisher nicht diese Erscheinung zu erläutern und das zumal deshalb, da doch in allen Fällen sich im Reaktionsmilieu die gleichen und überdies äquivalenten Mengen aller Bestandteile befanden.

Laut Angaben in Tabelle 4 ist die Menge den frei gewordenen CO₂ umgekehrt proportional zum pH-Wert der Lösung bzw. der Suspension der Reaktionsprodukte. Je niedriger der pH-Wert liegt, desto prösser ist die frei gewordene CO₂-Menge. Die Ursache des Absinkens des pH-Wertes im Reaktionsmilieu mit der Temperatur, soll Gegenstand weiterer Studien sein.

Schlussfolgerung

Vermittels thermodynamischer Berechnungen wurde die Wahrscheinlichkeit der bei metasomatischer Verdrängung des Kalzits durch Siderit vorausgesetzten Reaktion Fe²⁺ + + CaCO₃ = FeCO₃ + Ca²⁺, bereits bei der Temperatur von 25 °C bewiesen. Experimentell wurden die Schlussfolgerungen der thermodynamischen Berechnungen durch das Studium der Reaktionen im System Fe²⁺-Cl⁻-CaCO₃-H₂O bei Temperaturen von 50 und 25 °C beglaubigt. In den festen Phasen der Reaktionsprodukte, der bei 50 °C 24 Stunden, und bei 25 °C 96 Stunden andauernden Versuche, wurde röntgenographisch Siderit festgestellt. Auf ähnliche Weise wurde bei diesen Temperaturen Siderit auch in solchen Systemen gewonnen, in welchen anstatt Kalzits Magnesit bzw. Dolomit verwendet wurde.

Die quantitative Seite des Entstehens von Siderit wurde mittels chemischer Analysen der löslichen Bestandteile verfolgt. Es wurde bestimmt, dass im verfolgten Zeitabschnitt von 25 bis 192 Stunden der bei 50 °C verlaufenden Reaktionen, die Bildung von Siderit durch die Verdrängung des Kalzits durch Fe²⁺-Ione mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 9.55.10⁻⁹ Mol/s vor sich geht, während bei den 200 Stunden dauernden Versuchen bei 25 °C die durchschnittliche Geschwindigkeit 2.04.10⁻⁹ Mol/s betrug. Natürliche Minerale wie Magnesit und Dolomit, reagieren grundsätzlich langsamer. Bei der Reaktion mit diesen entsteht Siderit mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 1.08.10⁻⁹ Mol/s beim Magnesit und 6.69.10⁻¹⁰ Mol/s beim Dolomit.

Auf Grund der erreichten Ergebnisse müssen die Angaben, wie sie von einigen Autoren bereits im vorigen Jahrhundert über die Möglichkeit einer Sideritzubereitung durch die Reaktion von Fe²⁺ mit Kalzit und anderen Karbonaten und dies bereits bei niedrigen Temperaturen gemacht wurden, als bewiesen betrachtet werden. Diese Angaben galten nämlich in unserer Zeit als unglaublich. Aus den Versuchen kann weiters die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die metasomatische Verdrängung von Kalzit und anderen Karbonaten auch bei normalen, nicht erhöhten Temperaturen verläuft, was die Möglichkeit einer Umwertung einiger bisheriger Ansichten betrifft. Entstehung metasomatischer Sideritlagerstätten in Richtung zu niedrigeren Temperaturen hin, nicht ausschliessen würde.

Gegenstand eines weiteren Studiums bleibt die Erläuterung der Ursachen eines erhöhten Freiwerdens von CO₂ und des Absinkens des pH-Wertes der Reaktionsprodukte im höheren Temperaturen ausgesetzten System Fe²⁺-Cl⁻-CaCO₃-H₂O.

SCHRIFTTUM

A u s e l n i n o O., G i l g E., 1928: Kommentar zum Deutschen Arzneimittelbuch, 6. Auflage, I, Berlin (zitiert nach Gmelins Handbuch d. anorganischen Chemie, 1930). — Br u ž s B., 1926: J. phys. Chem. 30 (zitiert nach Gmelins Handbuch d. anorganischen Chemie, 1930). — B u c h n e r A., 1828: Report Pharm. Buchner 28 (zitiert laut Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie, 1930). — D a n a J. D., D a n a E. S., 1966: The System of Mineralogy, 3-ed, russische Übersetzung, Izd. innostr. lit. Moskau, 1953. — D e e r W. A., H o w i c R. A., Z u s s m a n J., 1962: Rock-forming Minerals 5 — Non silicates, Russische Übersetzung, Izd. Mir, Moskau 1966. — D u r o c h e t J., 1851: C. r. 32 (zitiert laut Gmelins Handbuch d. anorganischen Chemie, 1930). — G a r r e l s R. M., C h r i s t C. L., 1965: Solution, Minerals and Equilibria, Harper and Row, New York. — G m e l i n L., 1817: Handbuch d. theoretischen Chemie, Frankfurt/M. 2 (zitiert laut Gmelins Handbuch d. anorganischen Chemie, 1930). — G m e l i n s Handbuch d. anorganischen Chemie, System-Number 59, Teil B, Lieferung 1—5, Achte Auflage, 1930. — H o p p e — S e y l e r F., 1875: Z. Geol. Ges. 23 (zitiert laut Gmelins Handbuch d. anorganischen Chemie, 1930). — J o h a n n e s W., 1968: Experimentelle Sideritbildung aus Calcit + FeCl₂, Contr. Mineral. and Petrol. 17. — M e i l l e t A., 1864: J. Pharm. Chem. 6 (zitiert nach Gmelins Handbuch d. anorganischen Chemie, 1930). — R a i k o P. N., 1907: Ch. Ztg. 31 (zitiert nach Gmelins Handbuch d. anorganischen Chemie, 1930). — W e l l R. C., 1915: U. S. Geol. Survey Bl. 609 (zitiert nach Gmelins Handbuch d. anorganischen Chemie, 1930).

Zur Veröffentlichung empfohlen von J. T u r a n.